

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06145146
PUBLICATION DATE : 24-05-94

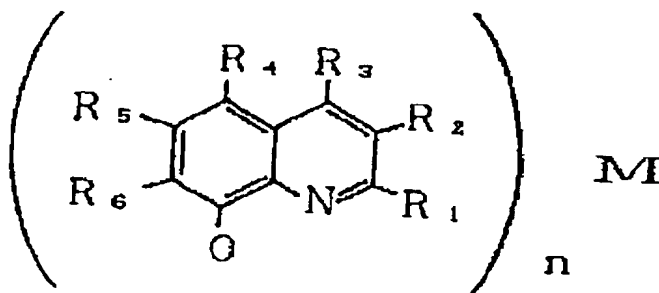
APPLICATION DATE : 06-11-92
APPLICATION NUMBER : 04322817

APPLICANT : CHISSO CORP;

INVENTOR : FURUKAWA KENJI;

INT.CL. : C07D215/30 C07D215/48 C09K 9/02
C09K 11/06

TITLE : OXINATE DERIVATIVE



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a new compound useful as a luminous material such as a fluorescent coating or an EL element.

CONSTITUTION: This compound is expressed by the formula [R¹ to R₆ is H, F or cyano and at least one thereof is F or cyano; M is metal; (n) is 1-4]. The compound expressed by the formula is obtained by dissolving, e.g. 5-cyano-8-quinolitolithium in a solvent, e.g. acetic acid, methanol, ethanol or propanol, adding the resultant solution to an aqueous solution containing a desired metal, regulating the pH, depositing a crystal and separating the deposited crystal by filtration. This compound is useful as a component of an EL element capable of emitting light of a high brightness at a low voltage. Various luminous colors are obtained by changing the kind, position or number of the substituent group or the kind of the metal. Since the compound is excellent in electron transport properties and hardly forms an excited complex, it is suitable as an electron transport layer of the EL element and a highly efficient luminous element such as a full color display can be prepared.

COPYRIGHT: (C) JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145146

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 D 215/30				
215/48				
C 0 9 K 9/02	A	7188-4H		
11/06	Z	9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 10 頁)

(21)出願番号 特願平4-322817

(22)出願日 平成4年(1992)11月6日

(71)出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72)発明者 内田 学

神奈川県横浜市金沢区乙船町10番2号

(72)発明者 泉澤 勇昇

神奈川県横浜市金沢区乙船町10番2号

(72)発明者 内野 正純

神奈川県横浜市金沢区乙船町10番2号

(72)発明者 古川 顕治

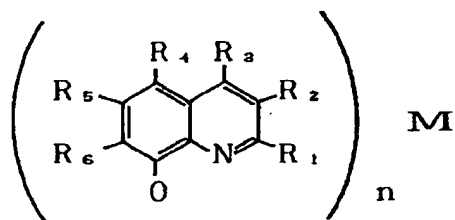
神奈川県横須賀市久里浜1-16-7

(74)代理人 弁理士 野中 克彦

(54)【発明の名称】 オキシネイト誘導体

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 次式



〔式中R₁～R₆は独立にH、F又はCN、うち少なくとも共一つはF又はCN、Mは金属原子、nは1～4のいずれか〕で示されるオキシネイト誘導体。

【効果】 上記化合物は、(EL)素子の構成成分として有用であり、置換基の位置、数、金属の種類を変えることにより種々の発光色が得られる。

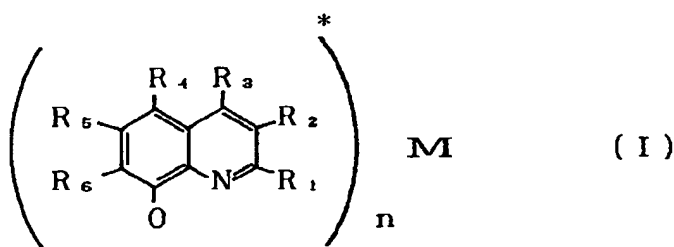
1

2

【特許請求の範囲】

*【化1】

【請求項1】 一般式



【式中、R₁～R₆はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはシアノ基を示し、R₁～R₆のうち少なくとも1つはフッ素原子またはシアノ基であり、Mは金属原子を示し、nは1、2、3または4を示す。】で表されるオキシネイト誘導体。

【請求項2】 請求項第1項記載の化合物において、R₁～R₆はそれぞれ独立に水素原子またはシアノ基を示し、R₁～R₆のうち少なくとも1つはシアノ基であるオキシネイト誘導体。

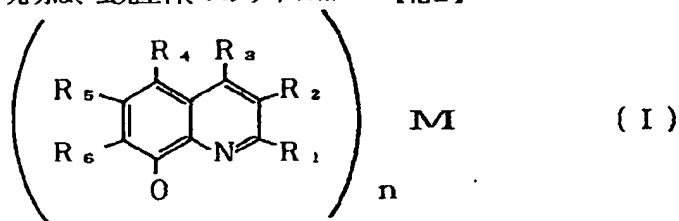
【請求項3】 請求項第1項記載の化合物において、R₁～R₆はそれぞれ独立に水素原子またはシアノ基を示し、R₁～R₆のうち少なくとも1つはシアノ基であり、Mはリチウム、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、鉛、銀、カドミウム、インジウムまたはバリウムのいづれかであるオキシネイト誘導体。

【請求項4】 請求項第1項記載の化合物をもちいた電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蛍光塗料、エレクトロ※



【式中、R₁～R₆はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはシアノ基を示し、R₁～R₆のうち少なくとも1つはフッ素原子またはシアノ基であり、Mは金属原子を示し、nは1、2、3または4を示す。】で表されるオキシネイト誘導体がEL素子の1成分として有用であることを見だし、本発明を完成した。以上の記述から明らかなように、本発明の目的は、EL素子の成分と★

10 ※ルミネッセンス(EL)素子等の発光材料に関するもので、詳しくは新規なオキシネイト誘導体に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその問題点】有機化合物の高い蛍光効率に着目し、有機化合物のEL性能を利用した素子の研究は古くから行われている。例えば、W. Helfrich, Dresmer, Williamsらはアントラセン結晶を用い、青色発光を得ている(J. Chem. Phys., 44, 2902(1966))。また、C. W. TangとS. A. VanSlykeはオキシニ錯体を用いて、緑色の発光を得ている(Appl. Phys. Lett., 51(12), 21(1987))。しかしいずれも実用化するために十分な条件を備えてはいない。また、フルカラーディスプレイを作製するためには様々な発光色を得る必要がある。そこで、本発明は新規オキシネイト誘導体、特にEL素子の1成分として有効に機能する新規な化合物を開発すべく鋭意研究を重ねた。

【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】その結果、下記一般式【化2】

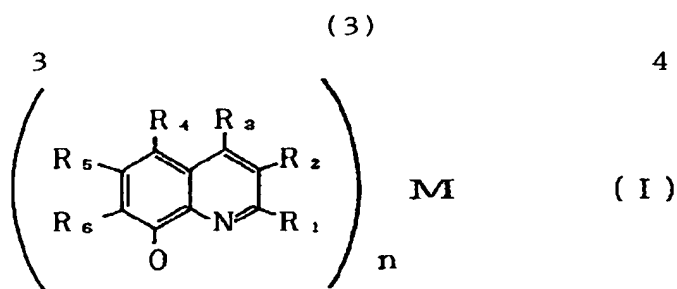
★して有用な新規化合物とその製造法を提供することである。

【0004】

40 【課題を解決するための手段】本発明は、下記(1)ないし(4)の各構成を有する。

(1)一般式

【化3】



〔式中、R₁ ~ R₆ はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子またはシアノ基を示し、R₁ ~ R₆ のうち少なくとも1つはフッ素原子またはシアノ基であり、Mは金属原子を示し、nは1、2、3または4を示す。〕で表されるオキシネイト誘導体。

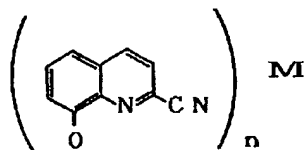
(2) 前記第1項記載の化合物において、R₁ ~ R₆ はそれぞれ独立に水素原子またはシアノ基を示し、R₁ ~ R₆ のうち少なくとも1つはシアノ基であるオキシネイト誘導体。

(3) 前記第1項記載の化合物において、R₁ ~ R₆ はそれぞれ独立に水素原子またはシアノ基を示し、R₁ ~ R₆ のうち少なくとも1つはシアノ基であり、Mはリチウム、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、鉛、銀、カドミウム、インジウムまたはバリウムのいずれかであるオキシネイト誘導体。

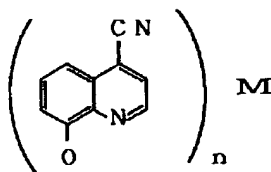
(4) 前記第1項記載の化合物をもちいた電界発光素子。

【0005】本発明の構成と効果につき以下に詳述する。本発明の化合物の具体例としては、下記の化合物を挙げることができる。

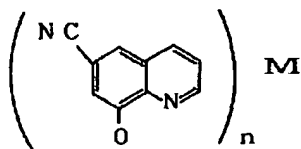
【化4】



【化5】

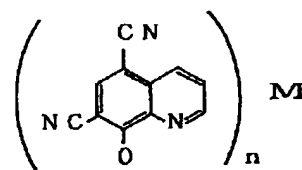


【化6】

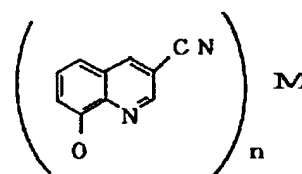


【化7】

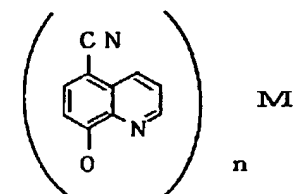
*



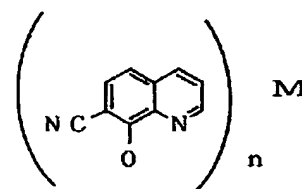
【化8】



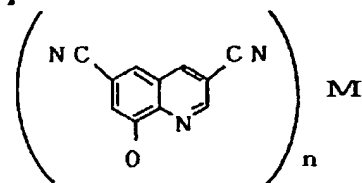
【化9】



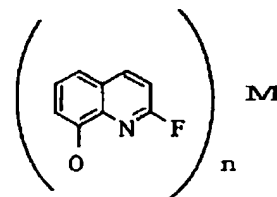
【化10】



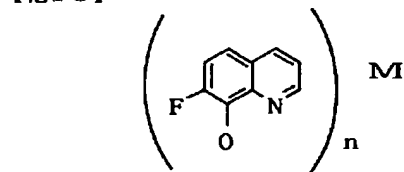
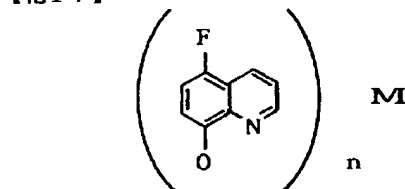
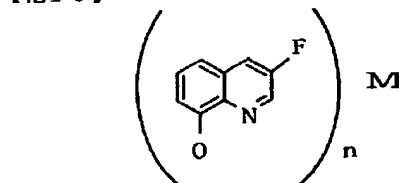
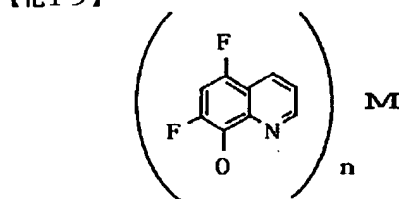
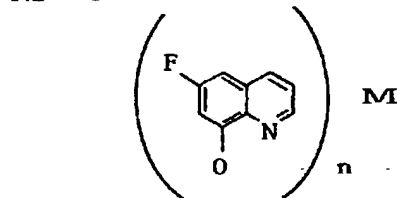
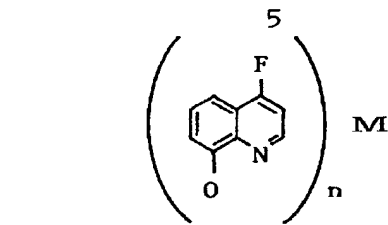
【化11】



40 【化12】



【化13】



上記各式中、Mはリチウム、ベリリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、マンガン、亜鉛、ガリウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、

鉛、銀、カドミウム、インジウムまたはバリウムであり、nは1、2、3または4を表す。

【0006】上述した本発明の新規なオキシネイト誘導体は、以下のようにして製造できる。まず、フッ素化または/およびシアノ化されたオキシシンを酢酸、メタノール、エタノールまたはプロパノールなどの溶媒にとかし、所望の金属を含有する水溶液に加え、pHを所望の値に調節することにより析出する結晶をろ別して得られる。この様にして得られた本発明のオキシネイト誘導体は、低電圧で高輝度の発光が可能なEL素子の1成分として有効に利用できるものである。

【0007】本発明の化合物を用いたEL素子の構成としては、各種の態様があるが、基本的には一対の電極（陽極と陰極）間に、前記オキシネイト誘導体を用いて製造した発光層を挟持した構成とし、これに必要に応じて、正孔注入層や電子注入層を介在させればよい。具体的には（1）陽極/発光層/陰極、（2）陽極/正孔注入層/発光層/陰極、（3）陽極/発光層/電子注入層/陰極、（4）陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極などの構成を挙げることができる。該正孔注入層や電子注入層は、必須ではないが、これらの層があると発光性能が一段と向上する。また、前記構成の素子は、いずれも基板に支持されていることが好ましく、該基板に付いては特に制限はなく、従来EL素子に慣用されているもの、例えばガラス、透明プラスチック、石英などから成るものを用いることができる。

【0008】本発明の化合物は、これらEL素子の発光層として有用である。この発光層は、例えば蒸着法、スピコート法、キャスト法等の公知の方法によって、一般式（I）の化合物を薄膜化する事により形成することができるが、特に分子堆積膜とすることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、該化合物の気相状態から沈着され形成された薄膜や、該化合物の溶液状態または液相状態から固体化され形成された膜のことであり、例えば、蒸着膜などを示すが、通常この分子堆積膜はLB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは区別することができる。また、該発光層は、特開昭59-194393号公報などに開示されているように、樹脂などの結着剤と該化合物とを、溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピコート法などにより薄膜化し、形成することができる。

【0009】このようにして形成された発光層の薄膜については特に制限はなく、適宜状況に応じて選ぶことができるが、通常5nmないし5000nmの範囲で選定される。この様にして作製された本発明の化合物よりなる発光層は、置換基の位置、種類または数および金属の種類によりその色を様々に変化させることができる。例えば後述の実施例1で示される化合物は黄色に発光し、実施例3で示される化合物は橙色に発光し、実施例4で示される化合物は青緑色に発光する。

【0010】このEL素子における陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としてはAuなどの金属、CuI、ITO、SnO₂、ZnOなどの誘電性透明材料が挙げられる。該陽極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより作製することができる。この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きくすることが望ましく、また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/mm以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nmないし1μm、好ましくは10~200nmの範囲で選ばれる。

【0011】一方、陰極としては、仕事関数の小さい(4eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銅混合物、Al/AlO₂、インジウムなどが挙げられる。該陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリングなどの方法により、薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/mm以下が好ましく、膜厚は通常10nmないし1μm、好ましくは50~200nmの範囲で選ばれる。なお、このEL素子においては、該陽極または陰極のいずれか一方が透明または半透明であることが、発光を透過するため、発光の取出し効率がよく好都合である。

【0012】本発明の化合物を用いるEL素子の構成は、前記したように、各種の態様があり、前記(2)または(4)の構成のEL素子における正孔注入層(正孔注入輸送層)は、正孔伝達化合物からなる層であって、陽極より注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、この正孔注入層を陽極と発光層との間に介在させることにより、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、その上、発光層に陰極または電子注入層より注入された電子は、発光層と正孔注入層の界面に存在する電子の障壁により、この発光層内の界面付近に蓄積され発光効率が向上するなど、発光性能の優れた素子となる。前記正孔注入層に用いられる正孔伝達化合物は、電界を与えられた2個の電極間に配置されて陽極から正孔が注入された場合、該正孔を適切に発光層へ伝達しうる化合物であって、例えば、 $10^4 \sim 10^6$ V/cmの電界印加時に、少なくとも 10^{-6} cm²/V・秒の正孔移動度をもつものが好適である。このような正孔伝達化合物については、前記の好ましい性質を有する物であれば特に制限はなく、従来、光導電材料において、正孔の電荷輸送材として慣用されているものやEL素子の正孔注入層に使用される公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0013】該電荷輸送材料としては、例えばトリアゾール誘導体(米国特許第3,112,197号明細書などに記載のもの)、オキサジアゾール誘導体(米国特許第3,189,447号明細書などに記載のもの)、イミダゾール誘導体(特公昭37-16096号公報などに記載のもの)、ポリアリアルアルカン誘導体(米国特許第3,615,402号明細書、同3,820,989号明細書、同3,542,544号明細書、特公昭45-555号公報、同51-10983号公報、特開昭51-93224号公報、同55-17105号公報、同56-4148号公報、同55-108667号公報、同55-156953号公報、同56-36656号公報などに記載のもの)、ピラゾリン誘導体及びピラゾロン誘導体(米国特許第3,180,729号明細書、同4,278,746号明細書、特開昭55-88064号公報、同55-88065号公報、同49-105537号公報、同55-51086号公報、同56-80051号公報、同56-88141号公報、同57-45545号公報、同54-112637号公報、同55-74546号公報などに記載のもの)、フェニレンジアミン誘導体(米国特許第3,615,404号明細書、特公昭51-10105号公報、同46-3712号公報、同47-25336号公報、特開昭54-53435号公報、同54-110536号公報、同54-119925号公報などに記載のもの)、アリアルアミン誘導体(米国特許第3,567,450号明細書、同3,180,703号明細書、同3,240,597号明細書、同3,658,520号明細書、同4,232,103号明細書、同4,175,961号明細書、同4,012,376号明細書、特公昭49-35702号公報、同39-27577号公報、特開昭55-144250号公報、同56-119132号公報、同56-22437号公報、西独特許第1,110,518号明細書などに記載のもの)、アミノ置換カルコン誘導体(米国特許第3,526,501号明細書などに記載のもの)、オキサゾール誘導体(米国特許第3,257,203号明細書などに記載のもの)、スチリルアントラセン誘導体(特開昭56-46234号公報などに記載のもの)、フルオレノン誘導体(特開昭54-110837号公報などに記載のもの)、ヒドラゾン誘導体(米国特許第3,717,462号明細書、特開昭54-59143号公報、同55-52063号公報、同55-52064号公報、同55-46760号公報、同55-85495号公報、同57-11350号公報、同57-148749号公報などに記載されているもの)、スチルベン誘導体(特開昭61-210363号公報、同61-228451号公報、同61-14642号公報、同61-72255号公報、同62-47646号公報、同62-36674号公報、同62-10652号公報、同62-30255号公報、同60-

93445号公報、同60-94462号公報、同60-174749号公報、同60-175052号公報に記載のもの)などを挙げることができる。

【0014】これらの化合物を正孔伝達化合物として使用することができるが、次に示すポリフィリン化合物(特開昭63-295695号公報などに記載のもの)及び芳香族第三級アミン化合物及びスチリルアミン化合物(米国特許第4,127,412号明細書、特開昭53-27033号公報、同54-58445号公報、同54-149634号公報、同54-64299号公報、同55-79450号公報、同55-144250号公報、同56-119132号公報、同61-295558号公報、同61-98353号公報、同63-295695号公報などに記載のもの)、特に該芳香族第三級アミン化合物を用いることが好ましい。

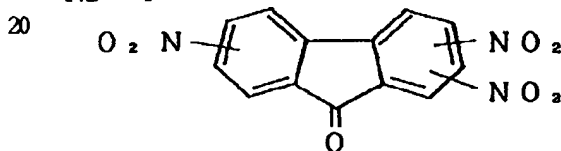
【0015】該ポリフィリン化合物の代表例としては、ポリフィリン;5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポリフィリン銅(II);5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポリフィリン亜鉛(II);5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H,23H-ポリフィリン;シリコンフタロシアニンオキシド;アルミニウムフタロシアニクロリド;フタロシアニン(無金属);ジリチウムフタロシアニン;銅テトラメチルフタロシアニン;銅フタロシアニン;クロムフタロシアニン;亜鉛フタロシアニン;鉛フタロシアニン;チタニウムフタロシアニンオキシド;マグネシウムフタロシアニン;銅オクタメチルフタロシアニン;などが挙げられる。

【0016】また該芳香族第三級化合物及びスチリルアミン化合物の代表例としては、N,N,N',N',-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル;N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル(TPD);2,2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン;1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン;N,N,N',N',-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル;1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン;ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン;N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル;N,N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニルエーテル;4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル;N,N,N-トリ(p-トリル)アミン;4-(ジ-p-トリルアミン)-4'-[4(ジ-p-トリルアミン)スチリル]スチルベン;4-N,N-ジフェニルアミノ-(2-ジフェニルビニル)ベンゼン;3-メトキシ-4'-N,N-ジフェニルアミノスチルベン;N-フェニルカルバゾールなどが挙げられる。

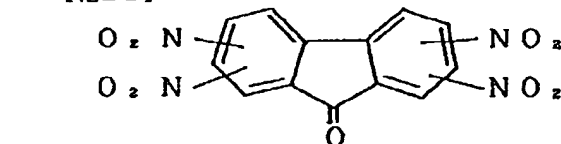
【0017】上記EL素子における該正孔注入層は、これらの正孔伝達化合物一種または二種以上からなる一層で構成されてもよいし、あるいは、前記層とは別種の化合物からなる正孔注入層を積層したものであってもよい。また、本発明の化合物は、電子注入層または電子輸送層としても適している。これは、フッ素またはシアノ基を導入したことによる。また、これらの層に用いられる化合物は、発光層や正孔輸送層と励起錯体を形成しない方がよく、本発明の化合物は他の化合物と励起錯体を形成しづらいという利点がある。前記(3)または(4)の構成のEL素子における電子注入層(電子注入輸送層)は、電子伝達化合物からなるものであって、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。このような電子伝達化合物について特に制限はなく、本発明の化合物ばかりでなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いる事ができる。該電子伝達化合物の好ましい例としては、

【0018】

【化20】

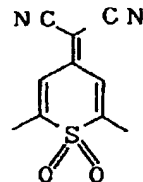


【化21】



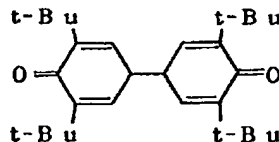
などのニトロ置換フルオレノン誘導体、

【化22】



などのチオピランオキシド誘導体、

40 【化23】

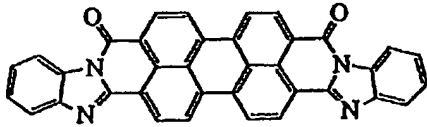


などのジフェニルキノン誘導体[「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints), ジャパン」37, 9, 681(1988)]などに記載のもの、あるいは

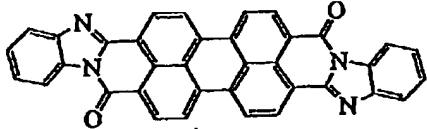
【0019】

50 【化24】

11



【化25】



などの化合物 [J. Apply. Phys., 27, 2 69 (1988) などに記載のもの] や、アントラキノジメタン誘導体 (特開昭57-149259号公報、同58-55450号公報、同61-225151号公報、同61-233750号公報、同63-104061号公報などに記載のもの)、フルオレニリデンメタン誘導体 (特開昭60-69657号公報、同61-143764号公報、同61-148159号公報などに記載のもの)、アントロン誘導体 (特開昭61-225151号公報、同61-233750号公報などに記載のもの) などを挙げることができる。

【0020】次に、本発明の化合物を用いたEL素子を作製する好適な方法の例を各構成の素子それぞれについて説明する。前記の陽極/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず適当な基板上に、所望の電極物質、例えば陽極用物質からなる薄膜を、1 μm 以下、好ましくは10~200 nmの範囲の膜厚になるように、蒸着やスパッタリングなどの方法により形成させ、陽極を作製したのち、この上に発光材料である一般式 (I) で表わされる化合物の薄膜を形成させ、発光層を設ける。該発光材料の薄膜化の方法としては、例えば、スピンコート法、キャスト法、蒸着法などがあるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが生成しにくいなどの点から、蒸着法が好ましい。

【0021】該発光材料の薄膜化に、この蒸着法を採用する場合、その蒸着条件は、使用する発光層に用いる有機化合物の種類、分子累積膜の目的とする結晶構造、会合構造などにより異なるが、一般にポート加熱温度50~400℃、真空度 10^{-5} ~ 10^{-3} Pa、蒸着速度0.01~50 nm/sec、基板温度-50~+300℃、膜厚5 nmないし5 μm の範囲で適宜選ぶ事が望ましい。次にこの発光層の形成後、その上に陰極用物質からなる薄膜を、1 μm 以下、例えば蒸着やスパッタリング等の方法により形成させ、陰極を設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においては、作製順序を逆にして、陰極、発光層、陽極の順に作製することも可能である。

【0022】次に、陽極/正孔注入層/発光層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成した後、その上に、正孔伝達化合物からなる薄膜を蒸着法などによ

12

り形成し、正孔注入層を設ける。この際の蒸着条件は、前記発光材料の薄膜形成の蒸着条件に準じれば良い。次に、この正孔注入層の上に、順次発光層及び陰極を、前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。また、陽極/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、まず、陽極を前記のEL素子の場合と同様にして形成した後、その上に、前記の蒸着条件に準じ発光材料からなる薄膜を形成し、発光層を設ける。次に、この発光層の上に、電子伝達化合物からなる薄膜を蒸着法等により形成し、電子注入層を設け、ついでこの上に、陰極を前記EL素子の作製の場合と同様にして設けることにより、所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、電子注入層、発光層、陽極の順に作製することも可能である。さらに、陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極からなるEL素子の作製法について説明すると、前記のEL素子の作製の場合と同様にして、陽極、正孔注入層、発光層、電子注入層、陰極を順次設けることにより所望のEL素子が得られる。なお、このEL素子の作製においても、作製順序を逆にして、陰極、発光層、正孔注入層、陽極の順に作製することも可能である。

【0023】このようにして得られたEL素子に、直流電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧5~40 V程度を印加すると、発光が透明または半透明の電極側より観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れずに発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光する。なお印加する交流の波形は任意で良い。次に、該EL素子の発光メカニズムについて、陽極/正孔注入層/発光層/陰極の構成の場合を例に上げて説明する。前記陽極を+、陰極を-の極性として電圧を印加すると、正孔が該陽極より正孔注入層内に電界により注入される。この注入された正孔は、該正孔注入層を発光層との界面に向けて輸送され、この界面から発光機能が発現される領域 (例えば発光層) に注入又は輸送される。一方、電子は、陰極から発光層内に電界により注入され、さらに輸送され、正孔のいる領域、すなわち、発光機能が発現される領域で正孔と再結合する (この意味で、前記領域は再結合領域といってもよい)。この再結合が行われると、分子、その会合体または結晶などの励起状態が形成され、これが光に変換される。なお、再結合領域は、正孔注入層と発光層との界面でもよいし、発光層と陰極との界面でもよく、あるいは両界面より離れた発光層中央部であってもよい。これは使用する化合物の種類、その会合や結晶構造により変わる。

【0024】[実施例]次に本発明を実施例及び応用例に基づいて更に詳しく説明する。

実施例1 トリス(5-フルオロ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

塩化アルミニウム0.22gの水溶液に5-フルオロ-8-キノリノール0.82gの酢酸溶液を加えた。pHを水酸化ナトリウム水溶液で5に調節し、析出した結晶をろ別して、水で洗浄後昇華した。収量は0.54gであった。この化合物のクロロホルム中での蛍光の λ_{\max} は544nmであった。

【0025】実施例2 トリス(5-フルオロ-8-キノリノラト)ガリウム(III)の合成

実施例1で用いた塩化アルミニウムを硝酸ガリウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。クロロホルム中での蛍光の λ_{\max} は557nmであった。

【0026】実施例3 トリス(5-フルオロ-8-キノリノラト)インジウム(III)の合成

実施例1で用いた塩化アルミニウムを塩化インジウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。クロロホルム中での蛍光の λ_{\max} は558nmであった。

【0027】実施例4 トリス(5-シアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

5-シアノ-8-アセトキシキノリンの合成

5-ホルミル-8-ヒドロキシキノリン0.86g、ヒドロキシアミン塩酸塩0.52g、無水酢酸8mlおよびピリジン6mlを混合し、100℃で3時間攪拌した。放冷後、氷に加え、析出した結晶をろ別した。エタノールから再結晶して0.65gを得た。構造はNMRで確認した。¹H NMR δ 2.53ppm(3H, s), 7.53ppm(1H, d), 7.66ppm(1H, q), 7.99ppm(1H, d), 8.56ppm(1H, q), 9.04ppm(1H, q). トリス(5-シアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。この化合物のクロロホルム中での蛍光の λ_{\max} は489nmであった。また、蛍光強度は、シアノ基のついていないトリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)よりも強かった。

【0028】実施例5 トリス(5-シアノ-8-キノリノラト)ガリウム(III)の合成

実施例2で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0029】実施例6 トリス(5-シアノ-8-キノリノラト)インジウム(III)の合成

実施例3で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0030】実施例7 5-シアノ-8-キノリノラトリチウム(I)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化リチウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0031】実施例8 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)ベリリウム(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを硫酸ベリリウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0032】実施例9 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)マグネシウム(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化マグネシウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0033】実施例10 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)カルシウム(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化カルシウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0034】実施例11 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)マンガン(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化マンガンに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0035】実施例12 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)亜鉛(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化亜鉛に代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0036】実施例13 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)ストロンチウム(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化ストロンチウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0037】実施例14 トリス(5-シアノ-8-キノリノラト)イットリウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化イットリウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0038】実施例15 テトラキス(5-シアノ-8-キノリノラト)ジルコニウム(IV)の合成

15

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化ジルコニウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0039】実施例16 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)鉛(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化鉛に代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0040】実施例17 5-シアノ-8-キノリノラト銀(I)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化銀に代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0041】実施例18 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)カドミウム(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化カドミウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0042】実施例19 ビス(5-シアノ-8-キノリノラト)バリウム(II)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化バリウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0043】実施例20 トリス(3-シアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

3-ヨード-8-トシルオキシキノリンの合成
8-トシルオキシキノリン0.6g、過ヨウ素酸0.13g、ヨウ素0.12g、酢酸4ml、四塩化炭素4ml、水1mlと硫酸1滴を混合し、70℃で三日間加熱した。放冷後、クロロホルムを加え有機層をチオ硫酸ナトリウム水溶液、重曹の水溶液、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後溶媒を除去した。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム)で精製し、0.1gの3,6-ジヨード-8-トシルオキシキノリンと0.3gの3-ヨード-8-トシルオキシキノリンを得た。

3-シアノ-8-トシルオキシキノリンの合成

3-ヨード-8-トシルオキシキノリン0.22g、シアン化銅0.05gとDMF10mlを混合し、8時間加熱還流した。放冷後、アンモニア水を加え酢酸エチルで抽出し、塩酸、重曹の水溶液、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒除去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製し、0.16gの3-シアノ-8-トシルオキシキノリンを得た。構造は、NMRで確認した。¹HNMR

16

δ 2.44ppm(3H,s), 7.29ppm(2H,d), 7.66ppm(1H,t), 7.76-7.86ppm(4H,m), 8.52ppm(1H,d), 8.91ppm(1H,d).

3-シアノ-8-キノリノールの合成

3-シアノ-8-トシルオキシキノリン0.1g、水酸化カリウム0.2g、水5mlとエタノール5mlを混合し、1時間50℃で撹拌した。放冷後、塩酸で中和し、酢酸エチルで抽出した。水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=10:

1)で精製し、0.04gの3-シアノ-8-キノリノールを得た。

トリス(3-シアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを3-シアノ-8-ヒドロキシキノリンに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0044】実施例21 トリス(5-シアノ-8-キノリノラト)ガリウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを3-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを硝酸ガリウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0045】実施例22 トリス(5-シアノ-8-キノリノラト)インジウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを3-シアノ-8-アセトキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化インジウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0046】実施例23 トリス(3,6-ジシアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

3,6-ジシアノ-8-トシルオキシキノリンの合成

3,6-ジヨード-8-トシルオキシキノリン0.2g、シアン化銅0.07gとDMF10mlを混合し、8時間加熱還流した。放冷後、アンモニア水を加え酢酸エチルで抽出し、塩酸、重曹の水溶液、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒除去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製し、0.1gの3,6-ジシアノ-8-トシルオキシキノリンを得た。

3,6-ジシアノ-8-キノリノールの合成

3,6-ジシアノ-8-トシルオキシキノリン0.1g、水酸化カリウム0.2g、水5mlとエタノール5mlを混合し、1時間50℃で撹拌した。放冷後、塩酸で中和し、酢酸エチルで抽出した。水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を除去した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(クロロホルム:メタノール=10:1)で精製し、0.03gの3,6-シアノ-8-キノリノールを得た。

トリス(3,6-ジシアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

17

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを3, 6-ジシアノ-8-ヒドロキシキノリンに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0047】実施例24 トリス(3, 6-ジシアノ-8-キノリノラト)ガリウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを3, 6-ジシアノ-8-ヒドロキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを硝酸ガリウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0048】実施例25 トリス(3, 6-ジシアノ-8-キノリノラト)インジウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを3, 6-ジシアノ-8-ヒドロキシキノリンに代え、塩化アルミニウムを塩化インジウムに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0049】実施例26 トリス(5, 7-ジシアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

5, 7-ジシアノ-8-キノリノールの合成
5, 7-ジヨード-8-キノリノール2g、シアン化銅1gとHMPA50mlを混合し、8時間加熱還流した。放冷後、アンモニア水を加え酢酸エチルで抽出し、塩酸、重曹の水溶液、水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒除去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィ(クロロホルム:メタノール=20:1)で精製し、0.1gの5, 7-ジシアノ-8-キノリノールを得た。

トリス(5, 7-ジシアノ-8-キノリノラト)アルミニウム(III)の合成

実施例1で用いた5-フルオロ-8-ヒドロキシキノリンを5, 7-ジシアノ-8-ヒドロキシキノリンに代えて、実施例1に準ずる方法で合成した。

【0050】応用例1

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて50nmの厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼにTPDを入れ、また別のるつぼに実施例1、2または3で得られた化合物をそれぞれ別に入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記るつぼを加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.2nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を製膜させた。次いで、これを真空槽より取り出す事なく、正孔注入層の上に、もう一つのるつぼよりAMCZを発光層として50nm蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にアルミニウム製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次に、グラファイト製のるつぼにマグネシウム

18

を入れ、また別のるつぼに銀を装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一方のるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧11Vを印加すると電流が100mA/cm²程度流れ、実施例1の化合物はyellow、実施例2はorange、実施例3はorangeの発光を得た。

【0051】応用例2

25mm×75mm×1.1mmのガラス基板上にITOを蒸着法にて100nmの厚さで製膜したもの(東京三容真空(株)製)を透明支持基板とした。この透明支持基板を市販の蒸着装置(真空機工(株)製)の基板ホルダーに固定し、石英製のるつぼにTPDを入れ、また別のるつぼに実施例4、5または6で得られた化合物をそれぞれ別に入れて真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した。その後TPD入りの前記るつぼを加熱し、TPDを蒸着速度0.1~0.2nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を製膜させた。次いで、これを真空槽より取り出す事なく、正孔注入層の上に、もう一つのるつぼよりAECZを発光層として50nm蒸着した。蒸着速度は0.1~0.2nm/秒であった。これを真空槽より取り出し、上記発光層の上にアルミニウム製のマスクを設置し、再び基板ホルダーに固定した。次に、グラファイト製のるつぼにマグネシウムを入れ、また別のるつぼに銀を装着した。その後真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧してから、マグネシウムを1.2~2.4nm/秒の蒸着速度で、同時にもう一つのるつぼから銀を0.1~0.2nm/秒の蒸着速度で蒸着した。上記条件でマグネシウムと銀の混合金属電極を発光層の上に200nm積層蒸着して対向電極とし、素子を形成した。ITO電極を陽極、マグネシウムと銀の混合電極を陰極として、得られた素子に、直流電圧12Vを印加すると電流が100mA/cm²程度流れ、実施例4の化合物はyellow、実施例5はorange、実施例6はorangeの発光を得た。

【0052】

【発明の効果】本発明の化合物は、置換基の種類、位置および数、または、金属の種類を変えることにより、様々な発光色が得られるためEL素子の発光層の1成分として適している。また、電子輸送性に優れ励起錯体を作り難いことからEL素子の電子輸送層として適している。これらを用いることにより、フルカラーディスプレイ等の高効率な発光素子が作成できる。